

DERWENT-ACC-NO: 1980-44451C

DERWENT-WEEK: 198025

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Glass for coating zinc oxide varistors - of magnesium  
zirconium lithium zinc alumino:silico:phosphate  
crystallised base glass and zinc bismuth antimony  
alumino:borosilicate glass

PATENT-ASSIGNEE: MEIDENSHA ELEC MFG CO LTD[MEID]

PRIORITY-DATA: 1972JP-0073103 (July 21, 1972)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 80019042 B	May 23, 1980	N/A	000	N/A
JP 49030896 A	March 19, 1974	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): H01C007/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 80019042B

BASIC-ABSTRACT:

Crystallised base glass of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Li<sub>2</sub>O, ZnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and ZrO<sub>2</sub> 80-95 wt.  
% is mixed with 5-20 wt. % low m.pt. glass of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, b<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> together with a solvent. The mixt. is coated on side surfaces of a  
varistor body composed mainly of ZnO, and then baked at 1000 degrees C.

TITLE-TERMS: GLASS COATING ZINC OXIDE VARISTOR MAGNESIUM ZIRCONIUM LITHIUM  
ZINC

ALUMINO SILICO PHOSPHATE CRYSTAL BASE GLASS ZINC BISMUTH ANTIMONY  
ALUMINO BOROSILICATE GLASS

DERWENT-CLASS: L01 L03

CPI-CODES: L01-A; L01-L04; L03-B01A;



(2,000)

特 許 願

(特許法第 38 条ただし書  
の規定による特許願)

昭和 47 年 7 月 21 日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨

3. 発明者

東京都品川区大崎 3 丁目 1 番 17 号 株式会社明電舎内

林 正 彦 外 3 名

4. 特許出願人

東京都品川区大崎 3 丁目 1 番 17 号

(610) 株式会社 明電舎

代表者 平 木 謙一

5. 代理人 〒180

東京都品川区江東橋 3 丁目 9 番 2 号 国宝ビル内

弁理士 (6219) 志賀富士弥

外 1 名

6. 添付書類の目録

- |             |     |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書   | 1 通 |
| (2) 図 面     | 1 通 |
| (3) 願 書 副 本 | 1 通 |
| (4) 委 任 状   | 1 通 |

47 073103

明 細 書

1. 発明の名称

非直線抵抗体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 非直線性がよく誘電率の高い半導体例えば酸化亜鉛を主成分とする非直線抵抗体原料を成形し、モル比で  $\text{SiO}_2$  (50 ~ 70)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 ~ 30)  $\text{MgO}$  (8 ~ 20)  $\text{Li}_2\text{O}$  (2 ~ 15)  $\text{ZnO}$  (5 ~ 10)  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0 ~ 10)  $\text{ZrO}_2$  (0 ~ 10) からなる結晶化基礎ガラスを 80 ~ 95 Wt %、モル比で  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (25 ~ 40)  $\text{ZnO}$  (8 ~ 15)  $\text{B}_2\text{O}_3$  (9 ~ 15)  $\text{SiO}_2$  (10 ~ 25)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 ~ 10)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (20 ~ 50) からなる低融点ガラスを 5 ~ 20 Wt % の重量比で水あるいはアルコール等の溶剤に分散せしめたものを前記非

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 49 - 30896

④ 公開日 昭 49 (1974) 3. 19

② 特願昭 47 - 73103

② 出願日 昭 47 (1972) 7. 21

審査請求 未請求

(全 4 頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6521 57

62 A221.1

6507 57

59 D4

直線抵抗体原料の成形外周縁部に塗布し 1000  
℃ ~ 1500℃ の温度で焼結するようにしたこ  
とを特徴とする非直線抵抗体の製造方法。

- (2) モル比で  $\text{SiO}_2$  (50 ~ 70)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 ~ 30)  $\text{MgO}$  (8 ~ 20)  $\text{Li}_2\text{O}$  (2 ~ 15)  $\text{ZnO}$  (5 ~ 10)  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0 ~ 10)  $\text{ZrO}_2$  (0 ~ 10) からなる結晶化基礎ガラス 80 ~ 100 Wt % と、モル比で  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (60 ~ 80)  $\text{ZnO}$  (8 ~ 15)  $\text{B}_2\text{O}_3$  (9 ~ 15)  $\text{SiO}_2$  (2 ~ 10)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 ~ 10)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (20 ~ 50) からなる低融点ガラス 0 ~ 20 Wt % との混合物を、非直線性がよく誘電率の高い半導体例えば酸化亜鉛を主成分とする非直線抵抗体原料の外周縁部に 2 ~ 8 mm の厚み層となるよう金型に充填し、前記混合物と非直線抵抗体原料とを同時成形し、乾燥し

た後に1000~1500℃の温度で焼結するようにしたことを特徴とする非直線抵抗体の製造方法。

### 8 発明の詳細な説明

本発明は非直線抵抗体の製造方法に関するものであり、非直線性が良く誘電率の高い半導体例えば酸化亜鉛を主成分とする非直線抵抗体を成型して得た後、その外周縁部に結晶化基礎ガラスと低融点結晶化ハンダガラスを焼結中に気化する溶剤中に混入させて適宜の手段によりふきつけた後これを焼結させることにより非直線抵抗体との境界面を密着させ且つ気孔率を小にした絶縁性のよい非直線抵抗体の製造方法を提供することを目的とする。

一般に非直線抵抗体はオームの法則に従わない

いては回路とアース間の絶縁を保つために直列ギャップが必要となり、更に高圧、超高圧用避雷器では多数のギャップ及び特性要素を使用するが、このときは夫々のギャップの電圧分担を均等にするためには並列にコンデンサ又は抵抗を必要とするため装置全体が高価となる欠点があつた。

上記の欠点を除去するために酸化亜鉛を主成分とし $Bi_2O_3$ などの酸化物を加えて圧縮成型した後高温で焼結した後エポキシ系樹脂をコーティングし電極を設けた酸化物半導体の非直線抵抗体が提案された。この抵抗体はミリアンペア電流領域では非直線指数 $\alpha$ が50前後、キロアンペアの電流領域での $\alpha$ 値は10程度と従来の $BiO$ 型非直線抵抗体に比較して非直線性が非常に秀れ且つ大なる誘電率を有する。然るにこの種の抵抗体において

非直線的な電圧-電流特性を有し、電圧が高くなると抵抗が減少し電流が著るしく増加する性質を有するため避雷器及びサージアブソーバの如き異常高電圧の吸収などの用途において大きな効果を有する。従来、この種の非直線抵抗体の代表的なものは炭化ケイ素( $SiC$ )を主成分とするものが知られており、その電圧-電流特性は近似的に $I = \left(\frac{V}{C}\right)^\alpha$ で示される。

ここに $I$ は電流、 $V$ は電圧、 $C$ は抵抗値に対応する定数であり、 $\alpha$ は非直線の程度を示す指数である。上記の $SiC$ を主成分とするものにあつては数百アンペア~20キロアンペアの電流範囲においてのみ非直線指数 $\alpha$ が3~7程度であり、この範囲外ではワット-オームの法則に近い性質を有する。このため $SiC$ 型非直線抵抗体を用いた避雷器に

は側面絶縁材としてエポキシ系の有機物を使用しているためにこの絶縁材と、抵抗体の境界面の密着性が悪く、この界面において水分が吸着され特性劣化を招き、短波尾放電耐量が弱く、更に抵抗体とエポキシ樹脂との熱膨張率の差が大であるため熱衝撃によりエポキシ樹脂にクラックが生じ劣化の原因となる等の欠点があつた。

本発明は上記の欠点を除去したものであり、以下図面と共にその一実施例につき説明する。

#### 実施例1

結晶化基礎ガラス粉末  $SiO_2$  (46.0),  $Al_2O_3$  (18.0),  $MgO$  (18.0),  $ZnO$  (8.0),  $Li_2O$  (4.0),  $P_2O_5$  (8.0) を90Wt%, 低融点ガラスフリット  $Bi_2O_3$  (30.0),  $Sb_2O_3$  (28.0),  $ZnO$  (8.0),  $P_2O_5$  (8.0),  $Al_2O_3$

( 5 0 ) ,  $SiO_2$  ( 2 0 0 ) を 1 0 Wt % の重量比のものを水、アルコール等の溶剤に分散させ、それを予め成型された非直線抵抗体原料の側面にスプレーその他の方法により塗布し、1000℃～1500℃の温度で焼成する。この焼成時に上記結晶化基礎ガラスは電気絶縁性にすぐれたオーシライト結晶を析出し結晶化する。

またガラス成分中の  $ZnO$  と低融点ガラスは、結晶化ガラスと素体（抵抗体）との密着性を高めるばかりでなく、焼結時における収縮の過程で素体と塗布物とのはくりを防止し、且つ塗布物の焼結度を高める効果をもつ。

なお実験結果によると、結晶化基礎ガラスはモル比  $SiO_2$  50～70 %（請求範囲の各範囲のもの）、低融点ガラスは  $B_2O_3$  ( 2 5 ～ 4 0 ) の

$SiO_2$  ( 4 8 0 ) ,  $Al_2O_3$  ( 1 8 0 ) ,  $MgO$  ( 1 8 0 ) ,  $ZnO$  ( 8 0 ) ,  $Li_2O$  ( 4 0 ) ,  $P_2O_5$  ( 3 0 ) ,  $ZrO_2$  ( 2 0 ) の組成をもつ結晶化基礎ガラスは焼成時に電気絶縁性にすぐれたオーシライト結晶を析出し、結晶化する。ガラス成分中の  $ZnO$  と低融点結晶化ヘンダガラスは結晶化ガラスと素体との密着性を高めるばかりでなく、焼結時における収縮の過程で素体と側面充填物との間の剝離を防止し且つ側面充填物の焼結度<sup>を</sup>高め気孔率をほとんど0%にする効果を持つ。

このようにして得た側面絶縁材を用いると、短波尾放電耐量はエポキシコーティングの場合30kA×2回でも破かいしないが、（それ以上の場合は破かいする）、本発明の場合には60kA×2回と

組成内にあるものでよく、しかも夫々は重量比で80～95Wt %、5～20Wt %のものでよい。

## 実施例2

第1図に示す如く、円筒状の金型1の下端部に円盤状の鉄板2を嵌合してなる圧縮成型金型3中に、円筒状容器4を配置しておき、この円筒状容器4内に非直線抵抗体粉末5を充填し、その外側に結晶化基礎ガラス粉末9.5、低融点結晶化ヘンダガラス10の重量比で十分均一になるまで混合した材料6を充填した後円筒状容器4を引き抜き、第2図に示す如く加圧部材7により所要の加圧力Pをもつて圧縮成型して成型物を得る。

然る後乾燥後1000℃～1500℃の温度で焼成する。

大きくなる。

又、耐コナ性、耐アーク性の著るしく増加させることが出来、長期疎電によるVIMA点の劣化を±5%以内まで認めるとすると、エポキシコーティングの場合3000～6000時間であるが、本発明の場合には1年以上と著るしく耐久性を増加させることが出来る。

なお、上記説明は抵抗体の成形後に結晶化基礎ガラス及び低融点結晶化ヘンダガラスを塗布した後焼結する場合を説明したが、本発明はこれに限ることなく、抵抗体と上記の絶縁材とを粉末の状態で同時に一体的に圧縮成型した後、これを焼結して得る方法を採用する場合にも適用し得るものである。

更に、湿気の多い場所において使用する場合等